

WEST

End of Result Set



Generate Collection

Print

JP 50-85⁶³~~44~~2

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jul 10, 1975

DERWENT-ACC-NO: 1975-85473W

DERWENT-WEEK: 197552

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting resin powder coating compsns - resin obtd. by treating mixt. of polyepoxy and polycarboxylic cpds. with ammonia (org. amines)

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

NIPPON PAINT CO LTD

CODE

NIPA

PRIORITY-DATA: 1973JP-0135042 (November 29, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 50085632 A

July 10, 1975

000

INT-CL (IPC): C08G 0/00; C08L 0/00; C09D 0/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 50085632A

BASIC-ABSTRACT:

Thermosetting resin powder coating compsns. with good storage stability are prepd. from thermosetting resins obtd. by treating a mixt. of a polyepoxy cpd. and a polycarboxylic cpd. (or a polymer having epoxy groups and carboxyl groups) with ammonia, or org. amines. In an example, a mixt. of an aq. 0.5% Me cellulose soln. 300, glycidyl methacrylate 15, Me methacrylate 20, styrene 40, iso-Bu methacrylate 10, Bu methacrylate 15, tert-dodecyl mercaptan 1, and azobisisobutyronitrile 1 part was suspension polymsd. 6 hr. at 70 degrees to give an epoxy group-contg. copolymer resin, which (100 parts) was dry mixed with 9.1 parts sebacic acid-hexamethylenediamine salt and 1 part Modaflow, melt mixed 2 min. at 130 degrees., and ground to give a caking-resistant resin powder coating compsn. (particle dia. <=150 mu). The coating compsn. was electrostatically coated on a steel sheet and baked 20 min. at 200 degrees to give a smooth, impact-, solvent-, and discolouration-resistant coating film with good peel strength.

TITLE-TERMS: THERMOSETTING RESIN POWDER COATING COMPOSITION RESIN OBTAIN TREAT MIXTURE
POLYEPOXIDE COMPOUND AMMONIA

DERWENT-CLASS: A82 G02

CPI-CODES: A04-F06B; A05-A01B; A05-F02; A08-D04; A12-B01; G02-A02C; G02-A02D; G02-A02G;

Multipunch Codes: 012 031 034 04- 040 051 055 056 074 077 081 082 085 092 141 155 157 161 206 207 226 23- 231 239
24& 240 252 264 265 273 28& 331 336 341 347 359 368 37- 386 387 393 431 47& 473 477 516 518 532 536 541 546 548
551 556 575 592 593 597 600 691 720



(2,000円)

特 許 願

昭和48年11月29日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

ネフコウカセイフケイヒフクヨウノセイブ
熱硬化性固型被覆用組成物

2. 発明者

ヒラカシサクラガハカチヨウ サクラガハカチ
住所 大阪府枚方市榎丘町五番榎丘団地12-306号

氏名 ノ 野 末 純 (ほか2名)

3. 特許出願人

オオウカシオヨロクオヨロクオヨロク
住所 大阪府大阪市東淀川区大淀町北2丁目1番地の1

名称 日本ペイント株式会社
代表者 小 畑 千 秋

4. 代理人 〒541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

電話 大阪 (06) 262-5521

氏名 弁護士 (6214) 青山 森 (ほか1名)

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性固型被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

1. 少なくともその一方が被膜形成性高分子である多価エポキシ化合物および多価カルボキシ化合物またはエポキシ基とカルボキシ基を同時に有する被膜形成性高分子化合物と、アンモニアまたは有機アミン類との組合わせよりなり、カルボキシ基の少なくとも一部がアンモニアまたは有機アミン類と塩を形成して含まれていることを特徴とする熱硬化性固型被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性固型被覆用組成物、更に詳しくは貯蔵安定性が良好で、且つ平滑性、熱安定性、光沢性、耐溶剤性、耐候性および耐衝撃性に優れた塗膜を提供し得る熱硬化性固型被覆用組成物に関する。

従来、金属などの被覆塗装には、有機溶剤型塗料、水溶性塗料、エマルジョン塗料あるいは反応

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-85632

⑫公開日 昭50.(1975) 7.10

⑬出願昭 48-135042

⑭出願日 昭48.(1973) 11.29

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 7311 45

6737 48
7045 48
7045 48

⑮日本分類

240B813
240B825.1
240C04
260K2

⑯Int.Cl?

C09D 3/58
C09D 3/80
C089 59/00
C08L 33/08
C09D 5/00

性希釈剤で希釈された無溶剤型塗料が主として用いられてきたが、近年、溶剤あるいは水などの揮発成分をほとんどあるいは全く含まない粉体形状の固型被覆用組成物が開発され、実用化されつつある。このような固型被覆用組成物の樹脂成分としては塩化ビニル樹脂およびエポキシ樹脂が多用され、特に最近にあつては、熱硬化性のポリエステル樹脂やアクリル樹脂を用いた熱硬化性固型被覆用組成物が熱安定性、耐候性および密着性に優れた塗膜を提供するものとして注目され出した。これら熱硬化性固型被覆用組成物にあつて、例えばエポキシ樹脂系の場合には、エポキシ基と反応し得る官能基(例えばカルボキシ基およびフェノール性水酸基)を有する化合物あるいはアミン類を用いて硬化させることが通常行なわれている。又、熱硬化性のポリエステル樹脂系やアクリル樹脂系の場合には、該樹脂の合成時に官能基を有する単量体の少なくとも1種を使用し、この官能基と反応し得る官能基を有する化合物を用いて硬化させることが行なわれている。例えば、水酸基

を有する樹脂に対しては活性メチロール基またはイソシアナート基を有する化合物、カルボキシル基を有する樹脂に対しては水酸基またはエポキシ基を有する化合物、エポキシ基を有する樹脂に対してはカルボキシル基または酸無水基を有する化合物あるいはアミン類がもつばら使用されている。

かかる熱硬化性固型被覆用組成物において、上記樹脂の有する各種官能基はいずれも化学反応性が高く、容易に他の官能基と反応して化学結合を形成する傾向にある。特に、エポキシ基とカルボキシル基あるいはアミノ基との組合わせは反応速度が極めて大である為、塗装された粉体粒子が完全に熱溶解して平滑な塗膜を形成する以前に架橋反応が進行し、塗面の流動を妨げる結果、十分に平滑な塗膜を得ることが困難であつた。

一般に、固型被覆用組成物はその貯蔵中に、粉体粒子間の融着いわゆるブロッキング現象を起こすことが知られており、該現象は粉体粒子表面が粘着性を有し、粉体粒子が相互に合体する状態を言い、かかる現象の程度によつてはもはや当該組

成物を粉体塗料として実用に供し得なくなる。例えば、エポキシ基とアミノ基との組合わせの場合、アミノ基を有する化合物いわゆるアミン類はその大部分が液状であるかまたは固型であつても融点が低い為、上述のブロッキング現象が容易に起り易いので、従来この組合わせからなる粉体塗料は実用化されていなかった。

更に、粉体塗料は固型粒子よりなるものであるから、溶剤型塗料と比較してその貯蔵安定性は通常良好であるが、従来の粉体塗料にあつては、貯蔵中においても粒子固相内で架橋反応が徐々に進行し、その結果長期保存された場合は塗料が変質してしまい、平滑な塗膜を得られないこともあつた。

本発明者らはかかる熱硬化性固型被覆用組成物における上述の欠点を解消することを目的として研究を重ねた結果、当該組成物を構成する成分の官能基をエポキシ基とこれと反応性の高いカルボキシル基およびアミノ基の3者の組合わせにすればよいことを見出した。これら3者の組合わせを

採用することにより、当該組成物の製造に通常採用される温度条件下ではカルボキシル基とアミノ基が比較的安定な塩を形成することが確認され、その結果エポキシ基の架橋反応は容易に起り得ず、当該組成物の貯蔵安定性は向上されると考えられる。又、かかる官能基の構成よりなる当該組成物の熱流動性は良好で、平滑な塗膜が得られる。これは、上記塩が通常採用される焼付硬化の温度条件下において当初のカルボキシル基とアミノ基に解離し、その後それぞれがエポキシ基の架橋反応に供するためと考えられる。

本発明は上述の知見に基いて完成されたものであつて、その特徴は、少なくともその一方が被膜形成性高分子である多価エポキシ化合物および多価カルボキシ化合物またはエポキシ基とカルボキシル基を同時に有する被膜形成性高分子化合物と、アンモニアまたは有機アミン類との組合わせよりなり、カルボキシル基の少なくとも一部がアンモニアまたは有機アミン類と塩を形成して含まれていることに存する。

本発明組成物の構成態様を更に詳しく説明すると、以下の通りである。

(1)主たる被膜形成性高分子成分である多価エポキシ化合物と多価カルボキシ化合物の組合わせからなり、カルボキシル基にアンモニアまたは有機アミン類が結合して塩を形成している構成。従つて、出発時に、高分子多価エポキシ化合物、多価カルボキシ化合物およびアンモニアまたは有機アミン類の構成よりなつてもよい。

(2)多価エポキシ化合物と主たる被膜形成性高分子成分である多価カルボキシ化合物の組合わせからなり、カルボキシル基が上記(1)の場合と同様に塩を形成している構成。従つて、出発時に上記(1)の場合と同様な趣旨の構成であつてもよい。

(3)多価エポキシ化合物と多価カルボキシ化合物の両者が被膜形成性高分子成分であり、カルボキシル基が上記(1)の場合と同様に塩を形成している構成。従つて、出発時に上記(1)の場合と同様な趣旨の構成であつてもよい。

(4)エポキシ基およびカルボキシル基を同時に有

する被膜形成性高分子化合物よりなり、カルボキシル基が上記(1)の場合と同様に塩を形成している構成。従つて、出発時に上記(1)の場合と同様な趣旨の構成であつてもよい。

本発明における多価エポキシ化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート等のいわゆるエポキシ基を有する重合性単量体の1種もしくは2種以上と他の重合性単量体の1種以上を常法により共重合させて得られるエポキシ基を有するビニル系共重合樹脂が挙げられる。上記他の重合性単量体としては、エポキシ基を有する重合性単量体と重合可能であり、例えば炭素数1~16のアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化物(例えばメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ノブチルメタクリレートおよびノブチルアクリレート)、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、酢酸ビニル、およびアクリロニ-

リル、メタクリロニトリル等のビニル系ニトリル化合物が挙げられる。かかるビニル系共重合樹脂は常温で固型、好ましくはガラス転移温度約20~30℃以上であり、エポキシ基を有する重合性単量体量は5~50重量%であることが望ましい。5重量%未満の場合には塗膜において充分な架橋密度が得られない為耐候性や耐衝撃性などの機械的強度が不足する傾向にあり、又50重量%を超える場合には塗膜の光沢性が低下し実用的でなくなる。

更に、他の多価エポキシ化合物としては、いわゆるエポキシ樹脂が挙げられる。これは低分子化合物または高分子化合物であつてよく、その種類としては、例えばビスフェノールA型、ポリアルコール、ポリグリコール型、ノボラック型、脂環型、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、ビスフェノールF型、テトラヒドロキシフェニルエタン型、グリセリントリエーテル型およびポリオレフィン型が挙げられる。かかるエポキシ樹脂にあつても常温で固型であることが好ましく、

または本発明組成物における他の成分との混練時において一部反応することにより固型化するものであつてもよい。

本発明における多価カルボキシ化合物としては、これを被膜形成性高分子成分として用供しない場合には、具体的には、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、クエン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ドデセニルコハク酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多価カルボン酸が挙げられ、この1種もしくは2種以上が使用される。又、多価カルボキシ化合物を被膜形成性高分子成分として用供する場合には、カルボキシル基を有する重合性単量体(例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸)の1種以上とこれら単量体と共重合し得る重合性単量体(例えば上記エポキシ基を有する重合性単量体と共重合し得る他の重合性単量体)とを常法により共重合させて得られるカルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂が挙げられる。このビニル系共重合樹脂は常温で固型、

好ましくはガラス転移温度約20~30℃以上であり、カルボキシル基を有する重合性単量体量は3~30重量%であることが望ましい。3重量%未満の場合には塗膜において充分な架橋密度が得られない為耐溶剤性、耐候性、耐衝撃性などの機械的強度が不足する傾向にあり、又30重量%を超える場合には塗膜の光沢性が低下したり表面肌が不良となつて実用的でなくなる。

更に、上述のカルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂に代え、例えばポリエステル樹脂およびアクリルグラフトポリエステル樹脂が使用される。かかる樹脂にあつても常温で固型であり、その酸価が30以上であることが必要である。

本発明におけるエポキシ基およびカルボキシル基を有する被膜形成性高分子化合物としては、例えば、上記エポキシ基を有する重合性単量体の1種以上、上記カルボキシル基を有する重合性単量体の1種以上およびこれら単量体と共重合し得る重合性単量体(例えば上記エポキシ基を有する重合性単量体と共重合し得る他の重合性単量体)の

1種以上を常法により共重合させて得られるエポキシ基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂が挙げられる。このビニル系共重合樹脂は常温で固型、好ましくはガラス転移温度約20～30℃以上であり、エポキシ基を有する重合性単量体およびカルボキシル基を有する重合性単量体はそれぞれ5～50重量%および3～30重量%であることが望ましい。上記両者の範囲に満たない場合には塗膜において十分な架橋密度が得られない為塗膜性能が低下する傾向にあり、又両者の範囲を越える場合には塗膜の光沢性が低下したり表面肌が不良となつて実用的でなくなる。

本発明におけるアンモニアと共にまたはこれに代えて使用する有機アミン類としては、自公知のものであつてよく、これには第1アミン、第2アミン、第3アミンおよびこれらアミンの錯化合物がその範ちゆうに包含される。特に、第1または第2の多価アミンはそれ自体が架橋剤として機能するので、空气中に放出されることなくその使用が有利である。上記第1～第3アミンとしては、

メチルアミン、エチルアミン、ドデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミンおよびジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミンが例示される。又、これらアミンの錯化合物としては、三フッ化ホウ素モノエチルアミンが例示される。

上記アンモニアまたは有機アミン類は上述の如く、これを独立した成分として、また予めカルボキシル基に結合させた塩として使用してもよい。かかる塩を形成するには、上記多価カルボキシ化合物として多価カルボン酸を使用する場合は、両者を溶媒（例えばテトラヒドロフラン）に溶解し

または溶解することなく中和させて、生成した塩を分離精製すればよい。又、カルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂を使用する場合は、共重合に先立ちカルボキシル基を有する重合性単量体にアンモニアまたは有機アミン類を作用させるか、または共重合して得られる樹脂をアンモニアまたは有機アミン類と溶液または熔融状態で混合すればよい。更に、エポキシ基とカルボキシル基を有する共重合樹脂を使用する場合には、これをアンモニアまたは有機アミン類と溶液混合すればよい。かかる塩の形成法において、溶液混合を採用する場合は、目的の塩を形成せしめた後反応溶液を通常の噴霧乾燥法または減圧乾燥法に付すことによつて、塩の固型化を達成できる。又、溶液混合を採用する場合は、通常の固型被覆組成物の製造に使用されるホットニードー、エクストルーダー、加熱ロール、コニードー、ヘンシエルミキサー等の装置を用いればよい。なお、溶液混合においては80～150℃の温度範囲が好ましく、

150℃を越えると形成された塩が解離し、エポ

キシ基が存在するとこれとカルボキシル基および/またはアミノ基との架橋反応が起り、成分系がゲル化するおそれを生じて好ましくない。

本発明組成物にあつては、使用する有機アミン類が上述の如く架橋剤として機能する場合、構成成分におけるエポキシ基当量に対するカルボキシル基と有機アミン類の当量比の比が1/0.2～0.2/1の範囲（この範囲を逸脱すると、塗膜の光沢と機械的強度が低下して実用的でない）、又カルボキシル基と有機アミン類（またはアンモニア）の当量比が1/1～1/0.1の範囲であることが好ましい（この範囲を逸脱して有機アミン類（またはアンモニア）が多量に使用されると、ブロッキング現象が起り、塗膜状態に悪影響を与えて好ましくない）。他方、有機アミン類が架橋剤として機能しない場合は、エポキシ基とカルボキシル基の当量比は1/0.2～0.2/1の範囲、カルボキシル基と有機アミン類（またはアンモニア）の当量比は1/1～1/0.1の範囲であることが好ましい。

かかる構成よりなる組成物を通常の熔融混合法にて処理することにより、本発明組成物が得られる。なお、この際の熔融混合にあつても、上述と同様に80～150℃の温度範囲で実施することが好ましい。通常、当該組成物は約200μ以下に粉碎して使用に供する。

本発明組成物にあつては、上述の必須成分の他に、これら成分の少なくとも1種と相溶する反応性もしくは非反応性樹脂（例えばメラミン-アルデヒド樹脂、尿素-アルデヒド樹脂およびベンゾグアナミン-アルデヒド樹脂）、セルロース誘導体、無機顔料（例えば酸化チタン、亜鉛華、シリカおよびカーボンブラック）、有機顔料（例えばフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、パーマネントレッド、ハンザエローおよびマラカイトグリーン）およびその他通常の塗料に用いられる硬化触媒や表面調整剤が必要に応じて適宜添加されてもよい。

上述の如くして得られた本発明組成物は、静電吹付法、流動浸漬法等の粉体塗料塗装法で各種被

塗物に塗布され、通常の条件（150～220℃×5～60分間）で焼付処理に付される。

上述の構成から成る本発明組成物によれば、貯蔵中にはカルボキシル基とアンモニアまたは有機アミン類は安定な塩を形成してこれらとエポキシ基との架橋反応は粒子固相内においても実質的に起らないのでその安定性は良好であり、焼付時には上記塩が解離するまでに塗膜は十分に流動し、その後架橋反応が進行して行く為非常に平滑な塗膜が得られる。更に、エポキシ基とカルボキシル基または有機アミン類とが架橋反応するので耐熱性、耐溶剤性および耐衝撃性に優れた塗膜が得られる。

次に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例中「部」とあるは「重量部」を意味する。

実施例1

メチルセルロース（信越化学社商品名「メトロズ60SH-50」）の0.5重量部水溶液300部を攪拌機、還流冷却器および温度計付き重合

反応器に仕込んだ後、内部を攪拌しながらグリシジルメタクリレート15部、メチルメタクリレート20部、スチレン40部、イソブチルメタクリレート10部、n-ブチルメタクリレート15部、n-ドデシルメルカプタン1部およびアゾビスイソブチロニトリル1部からなる混合液を加え、温度70℃で6時間懸濁共重合せしめ、エポキシ基を有するビニル系共重合樹脂を得る。乾燥した該樹脂は数平均分子量9400、ガラス転移温度55℃であつた。

セバシン酸1モルをテトラヒドロフラン1ℓに溶解した溶液に、ヘキサメチレンジアミン1モルをテトラヒドロフラン1ℓに溶解した溶液を攪拌下、室温で徐々に滴下して白色沈殿物を形成する。該沈殿物を赤外分光光度計で測定したところ、セバシン酸-ヘキサメチレンジアミン塩であることが確認された。この沈殿物を濾別し、減圧乾燥して精製塩を得る。

上記エポキシ基を有するビニル系共重合樹脂100部、上記精製塩9.1部および表面調整剤（モ

ンサント社商品名「モダフロー」）1部をドライブレンドした後、加熱ロールにて130℃で2分間熔融混合し、ついで冷却した後粉碎機を用いて粉碎し、粒径150μ以下の固型被覆用組成物を調製した。

上記組成物を溶剤脱脂した磨鋼板に、粉体塗装用静電スプレー塗装機で80μの厚さに静電塗装した後、該鋼板を熱風乾燥炉中200℃で20分間焼付けた。得られた塗膜の外観および性能試験結果を第1表に示す。又、上記組成物を40℃で6ヶ月間貯蔵した後、前記と同様にして塗膜を形成し、その外観の評価を上記組成物の貯蔵安定性の目安として第1表に併記する。なお、物理性能についても低下は認められず良好であつた。このことは以後の実施例の場合においても同様に認められた。

比較例1

実施例1で得たエポキシ基を有するビニル系共重合樹脂100部、セバシン酸10.6部および実施例1で用いた表面調整剤1部を用いて実施例1

と全く同条件で処理して粒径 150μ 以下の固型被覆用組成物を調製する。

上記組成物を用いて実施例 1 と同様の試験に付し、その結果を第 1 表に示す。

实施例 2

グリシジルメタクリレート 15 部、メチルメ
タクリレート 20 部、スチレン 40 部、イソブチル
メタクリレート 5 部、*n*-ブチルメタクリレート
10 部、*n*-ブチルアクリレート 10 部、*n*-ド
デシルメルカプタン 2 部およびアゾビスイソブチ
ロニトリル 1 部からなる混合液を用いて、実施例
1 と全く同条件で懸濁共重合せしめ、エポキシ基
を有するビニル系共重合樹脂を得る。乾燥した該
樹脂は数平均分子量 5400、ガラス転移温度 4
5℃であつた。

エチレンジアミン 1 モルと 1,10-デカンジカルボン酸 1 モルをそれぞれテトラヒドロフラン 1 部に溶解せしめ、両者を実施例 1 と同じ手法で混合して白色沈殿物を形成する。該沈殿物を赤外分光光度計で測定したところ、1,10-デカンジカル

实施例 3

グリシジルメタクリレート 15 部、メチルメタ
クリレート 43 部、イソブチルメタクリレート 1
5 部、ローブチルアクリレート 5 部、リードアシ
ルメルカプタン 3 部およびアゾビスイソブチロニ
トリル 1 部からなる混合液を用いて、実施例 1 と
全く同条件で懸濁共重合せしめ、エポキシ基を有
するビニル系共重合樹脂を得る。乾燥した該樹脂
は数平均分子量 6000、ガラス転移温度 50℃
であった。

上記エポキシ基を有するビニル系共重合樹脂 100 部、1,1,0-デカンジカルボン酸 1.08 部、ドデカメチレンジアミン 1.1 部および実施例 1 で用いた表面調整剤 1 部を用いて実施例 2 と全く同条件で処理して粒径 150 μ 以下の固型被覆用組成物を固製する。該組成物を赤外分光光度計で測定したところ、塩を含有していることが確認された。

上記組成物を用いて実施例1と同様の試験に付し、その結果を第1表に示す。

ルボン酸-エチレンジアミン塩であることが確認された。上記沈殿物を識別し、減圧乾燥して精製物を得る。

上記エポキシ基を有するビニル系共重合樹脂 100部、1,10-デカンジカルボン酸 4.8部、上記精製塩 4.6部および実施例 1 で用いた表面調整剤 1部をドライブレンドした後、加熱ロールにて 100℃で 3 分間熔融混合し、ついで冷却した後粉砕機を用いて粉砕し、粒径 150 μ 以下の固型被覆用組成物を調製した。

上記組成物を用いて実施例 1 と同様の試験に付し、その結果を第 1 表に示す。

比較例 2

実施例 2 で得たエポキシ基を有するビニル系共重合樹脂 100 部、エチレンジアミン 3.2 部および実施例 1 で用いた表面調整剤 1 部を用いて実施例 2 と全く同条件で処理して粒径 150 μ 以下の固型被覆用組成物を調製する。

上記組成物を用いて実施例 1 と同様の試験に付し、その結果を第 1 表に示す。

实施例 4

グリジルメタクリレート 22 部、メチルメ
タクリレート 30 部、スチレン 30 部、*n*-ブチル
メタクリレート 10 部、*n*-ブチルアクリレート
8 部、ハードデシルメルカプタン 1 部およびアゾ
ビスイソブチロニトリル 1 部からなる混合液を用
いて、実施例 1 と全く同条件で懸濁共重合せしめ
、エポキシ基を有するビニル系共重合樹脂を得る
。乾燥した該樹脂は数平均分子量 6700、ガラ
ス転移温度 58℃であつた。

上記エポキシ基を有するビニル系共重合樹脂 70 部、1,10-ドデシルジカルボン酸 10.8 部、ジメチルエタノールアミン 1.9 部、酸化チタン 20 部、エポキシ樹脂（シエル化学社商品名「エポソ 1001」）3.5 部および実施例 1 で用いた表面調整剤 1 部をドライブレンドした後、エクストルーダーにて 100℃で 1 分間熔融混合し、ついで冷却した後粉砕機を用いて粉砕し、粒径 150 μ 以下の固型被覆用組成物を調製した。該組成物を赤外分光光度計で測定したところ、炭を含有し

ていることが確認された。

上記組成物を用いて、焼付条件を160℃で30分間とする以外は実施例1と同様の試験に付し、その結果を第1表に示す。

実施例5

メタクリル酸15部、メチルメタクリレート35部、スチレン20部、n-ブチルメタクリレート30部、リードデシルメルカプタン3部およびアゾビスイソブチロニトリル1部からなる混合液の3割量を攪拌機、還流冷却器および温度計付き重合反応器に入れ、内部を攪拌しながら110℃まで昇温させ、その後上記混合液の残7割量を2時間にわたって滴下する。滴下開始後30分経過した時点で内温を140℃まで昇温させる。滴下終了後温度140℃で2時間保持して塊状重合を完了する。該塊状重合物を冷却することにより、カルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂を得る。乾燥した該樹脂は数平均分子量4000、ガラス転移温度40℃であつた。

上記カルボキシル基を有するビニル系共重合樹

脂75部およびトリエチルアミン5.45部を加熱ロールにて100℃で2分間溶融混合した後、これに実施例3で得たエポキシ基を有するビニル系共重合樹脂100部および実施例1で用いた表面調整剤2部を加えて、加熱ロールにて100℃で3分間溶融混合し、ついで冷却した後粉砕機を用いて粉砕し、粒径150μ以下の固型被覆組成物を調製した。該組成物を赤外分光光度計で測定したところ、塩を含有していることが確認された。

上記組成物を用いて実施例1と同様の試験に付し、その結果を第1表に示す。

実施例7

メタクリル酸1.5部にトリ-n-ブチルアミン4.8部を加えた後、これにメチルメタクリレート35部、スチレン20部、n-ブチルメタクリレート30部、リードデシルメルカプタン1部およびアゾビスイソブチロニトリル1部を混入して得られる混合液を用いて、実施例1と全く同条件で懸濁共重合せしめ、塩の形をしたカルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂を得る。乾燥した該樹脂は数平均分子量6500、ガラス転移温度52℃であつた。

上記ビニル系共重合樹脂75部、実施例2で得たエポキシ基を有するビニル系共重合樹脂100部、メラミン樹脂(住友化学工業社商品名「スミ

特開昭50-85632(7)

脂75部およびトリエチルアミン5.45部を加熱ロールにて100℃で2分間溶融混合した後、これに実施例3で得たエポキシ基を有するビニル系共重合樹脂100部および実施例1で用いた表面調整剤2部を加えて、加熱ロールにて100℃で3分間溶融混合し、ついで冷却した後粉砕機を用いて粉砕し、粒径150μ以下の固型被覆組成物を調製した。該組成物を赤外分光光度計で測定したところ、塩を含有していることが確認された。

上記組成物を用いて、焼付条件を180℃で20分間とする以外は実施例1と同様の試験に付し、その結果を第1表に示す。

実施例6

実施例5で得たカルボキシル基を有するビニル系共重合樹脂100部およびジメチルエタノールアミン7.6部をドライブレンドした後、加熱ロールにて100℃で1分間溶融混合した後、これに実施例4で用いたエポキシ樹脂68部および実施例1で用いた表面調整剤1.2部を加えて、加熱ロールにて100℃で1分間溶融混合し、ついで冷

マールM-100J)2部および実施例1で用いた表面調整剤1部をドライブレンドした後、加熱ロールにて110℃で3分間溶融混合し、ついで冷却した後粉砕機を用いて粉砕し、粒径150μ以下の固型被覆組成物を調製した。該組成物を赤外分光光度計で測定したところ、塩を含有していることが確認された。

上記組成物を用いて実施例1と同様の試験に付し、その結果を第1表に示す。

実施例8

イソフタル酸無水物66部、トリメチロールプロパン13部、ネオペンチルグリコール38部、アジピン酸15部およびメチルテトラヒドロフタル酸21部を温度220℃で8時間反応せしめ、酸価120のポリエステル樹脂を得る。

上記ポリエステル樹脂20部をメチルメタクリレート39部、スチレン17部、n-ブチルメタクリレート7部、グリンジルメタクリレート18部、リードデシルメルカプタン2部およびアゾビスイソブチロニトリル1部からなる混合物に溶解

せしめ、ついで28%アンモニア水1.5部を加えた後、得られる混合液を用いて実施例1と全く同条件で懸濁共重合せしめ、ポリエステル変成アクリル樹脂を得る。乾燥した該樹脂は数平均分子量4800、ガラス転移温度50℃であつた。又、この樹脂を赤外分光光度計で測定したところ、塩を含有していることが確認された。

上記ポリエステル変成アクリル樹脂70部、1,10-デカンジカルボン酸4部、実施例4で用いたエポキシ樹脂3部、酸化チタン20部および実施例1で用いた表面調整剤1部をドライブレンドした後、エクストルーダーにて100℃で1分間熔融混合し、ついで冷却した後粉砕機を用いて粉砕し、粒径150μ以下の固型被覆用組成物を調製した。

上記組成物を用いて実施例1と同様の試験に付し、その結果を第1表に示す。

第1表

比較例	2	×	△	80	×	×	×
	1	×	○	100	○	○	×
実施例	8	◎	◎	100	◎	○	○
	7	◎	○	100	◎	○	○
	6	◎	○	100	○	○	○
	5	◎	○	100	○	○	○
	4	◎	○	100	◎	◎	○
	3	◎	◎	100	○	○	△
	2	◎	◎	100	○	○	○
	1	◎	○	100	◎	◎	◎
		① 面外	② 断面	③ エポキシ樹脂	④ 表面調整剤	⑤ 被覆剤	⑥ 貯蔵安定性

注①塗面の平滑程度を肉眼で判定。判定基準；

◎は非常に良好

○は良好

△はやや良好

×は不良

②デュボン式衝撃テスト機で500g、1/2インチ、30cm高さにおいて測定。塗膜の割れ目状態を判定。判定基準；

◎は異常なし

○は割れ目微小

△は割れ目小

×は割れ目大

③塗膜に1mm間隔で縦、横1.1本のカットを入れ、セロテープを圧着し剝離して残存したゴパン目数を測定。

④ガーゼ1cm平方にアセトンを含浸させ、これを塗面上に5分間静置し、直ちに拭取る。塗膜の軟化状態を肉眼で判定。判定基準；

◎は異常なし

○は軟化微小

△は軟化小

×は軟化大

⑤マジック（赤、黒、青三色）で巾5mm、長さ5mmの各線を引き4時間放置した後、これらの線をメタノール含浸ガーゼで拭取る。マジックの汚染程度を判定。判定基準；

◎は全く汚染なし

○は汚染微小

△は汚染小

×は汚染大

第1表から明らかな如く、本発明組成物（実施例1～8）は従来組成物（比較例1および2）と比べて、特に平滑性に優れた塗膜を形成し且つその貯蔵安定性もほぼ良好であることが認められる。又、比較例2の組成物（エポキシ基とアミノ基の組合わせ）から得られる塗膜は、平滑性、耐溶剤性および耐汚染性が極めて劣っていることが認められた。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 青山 俊外1名

5. 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 願 書 副 本	1 通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

ネガワシイケダ
住所 大阪府寝屋川市池田1丁目29-3

オクボフミト
氏名 大 久 保 文 人

トヨカシアサヒガカ
住所 大阪府豊中市旭丘6番33-202

カハオカヒロヨシ
氏名 片 岡 弘 良

(2) 代理人 甲 541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

電話 大阪 (06) 262-5521

氏名 弁護士 (6937) 丸 木 良 久

